

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085308 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 21/14**(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2004/000301**(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Februar 2004 (13.02.2004)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
103 14 492.7 27. März 2003 (27.03.2003) **DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DOMO CAPROLEUNA GMBH** [DE/DE]; Am Haupttor, 06237 Leuna (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LEETSCH, Norbert** [DE/DE]; Wöhlerstrasse 1, 06237 Leuna (DE). **STRECKER, Thomas** [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Strasse 12, 06766 Tahlheim (DE). **KRETSCHMAR, Manfred** [DE/DE]; Feldschlösschen 16, 06120 Halle (DE). **SEIDLER, Joachim** [DE/DE]; Adolph-Menzel-Strasse 4, 06124 Halle (DE).(74) Anwalt: **WABLAT, Wolfgang**; Potsdamer Chaussee 48, 14129 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR THE PRODUCTION OF AN AQUEOUS HYDROXYLAMINE SOLUTION**(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG VON HYDROXYLAMIN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous solution of free hydroxylamine (HA) by simultaneously treating an HA salt with ammonia or ammonia water in a countercurrent and separating by distillation and concentrating the aqueous HA solution in the countercurrent by means of a stripping medium. According to the invention, a mixture of water vapor and a non-condensable inert gas is used as a stripping medium while the temperature of the process at a defined pressure is regulated by means of the quantity of noncondensable inert gas provided at the inlet of the column. Preferably, nitrogen is used as a noncondensable inert gas, whereby the method for producing aqueous solutions of free HA is made safer and losses are reduced.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin (HA) durch gleichzeitige Gegenstrombehandlung eines HA-Salzes mit Ammoniak oder Ammoniakwasser und destillative Abtrennung und Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung im Gegenstrom mit einem Strippmedium. Erfindungsgemäß wird als Strippmedium ein Gemisch aus Wasserdampf und einem inerten nichtkondensierbaren Gas verwendet und die Temperatur des Prozesses bei festgelegtem Druck durch die Menge an inertem nichtkondensierbarem Gas am Eingang in die Kolonne geregelt. Als inertes nichtkondensierbares Gas verwendet man vorzugsweise Stickstoff. Dieses führt zur Erhöhung der Sicherheit und zur Verringerung der Verluste des Verfahrens zur Herstellung wässriger Lösungen von freiem HA.

WO 2004/085308 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin (HA) durch gleichzeitige Gegenstrombehandlung eines HA-Salzes mit Ammoniak oder Ammoniakwasser und destillative Abtrennung und Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung. Erfindungsgemäß führt dies zur Erhöhung der Sicherheit und zur Verringerung der Verluste des Verfahrens zur Herstellung wässriger Lösungen von freiem HA.

Bei der Herstellung von HA sind besondere Bedingungen der technologischen Sicherheit erforderlich, weil eine Eigenschaft des HA seine thermische Instabilität ist, d.h. es zerfällt unter Explosion, insbesondere in Gegenwart von Metallionen, in stark basischem Medium sowie bei hohen Temperaturen und Konzentrationen. Die thermische Zersetzung des HA bedingt irreversible Verluste und verringert die Produktausbeute.

Die Hauptrichtungen der Vervollkommnung des Verfahrens zur Herstellung von HA sind: Herstellung von HA hoher Reinheit, insbesondere für die Elektronikindustrie; Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der HA-Herstellung und Erhöhung der Sicherheit des Verfahrens der HA-Herstellung.

Aus der Patentschrift DE 19936594 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer hochreinen stabilisierten wässrigen Lösung von freiem HA durch Behandlung einer wässrigen, Anionen enthaltenden wässrigen Lösung von freiem HA mit einem Anionenaustauscher in der Basenform, der mit einem HA-Stabilisator versetzt ist, bekannt. Die Basenform des Anionenaustauschers wird mittels einer beliebigen Base, insbesondere Ammoniak, zubereitet.

Der Nachteil dieses bekannten Verfahrens sind seine hohen Kosten, die durch den hohen Preis des Anionenaustauschers bedingt sind. Dabei ist das Verfahren nicht hochproduktiv, besonders wenn es sich auf den Einsatz der Lösungen in der Elektronikindustrie beschränkt.

Im US-Patent 5472679 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen HA-Lösung durch Reaktion einer Lösung von Hydroxylammoniumsulfat (HAS) mit einer geeigneten Base bei einer Temperatur von etwa 60°C beschrieben. Das erhaltene Gemisch wird danach einer Destillation unter verringertem Druck bei einer Temperatur unterhalb von 65°C unterworfen. Bei einer höheren Temperatur treten wesentliche Verluste an HA infolge seiner thermischen Zersetzung auf. Man erhält einen festen Sumpfrückstand (bei der Freisetzung des HA gebildetes Salz) und als Destillat eine wässrige HA-Lösung, die 16 bis 23 Ma.-% HA enthält.

Dieses Verfahren besitzt eine unzureichende technologische Sicherheit. Sie besteht darin, dass bei der Eindampfung eine Abtrennung von Wasser und eine Erhöhung der Konzentration des HA erfolgen. Es ist bekannt, dass die Neigung zur Zersetzung des HA mit Erhöhung der Konzentration des HA auf > 70 Ma.-% zunimmt. Es wächst die Gefahr, dass im Zusammenhang mit einer hohen HA-Konzentration der Vorgang einer explosionsartigen Zersetzung des HA initiiert wird.

Außerdem weist das vorliegende Verfahren zur Herstellung einer wässrigen HA-Lösung eine mangelhafte Zuverlässigkeit des Anlagenbetriebes auf, da sich der im Verfahren erhaltene feste Sumpfrückstand (z.B. Natriumsulfat) an den Innenwänden der Apparate abscheidet und schwer entfernbare Ablagerungen bildet, die die Funktion der Apparate stören und Bedingungen für das Auftreten einer technologischen Havarie schaffen. Zu den Mängeln des Verfahrens muss man auch die unzureichende Wirtschaftlichkeit rechnen. Diese besteht darin, dass für die Durchführung der Destillation unter vermindertem Druck Vakuum-pumpen oder Dampfabsaugvorrichtungen benötigt werden, was sowohl die energetischen als auch die Betriebskosten des Verfahrens erhöht.

Mit der Patentschrift WO 97/22551 ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem HA durch Behandlung eines HA-Salzes mit einer Base, destillative Auftrennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige HA-Fraktion und in eine Salzfraktion bei einer Temperatur oberhalb von 80°C sowie nachfolgende Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung durch Strippen mit Dampf in einer Destillationskolonne.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist im Falle der Verwendung von Ätznatron als Base die Verunreinigung der HA-Lösung mit Natriumionen. Die Gegenwart eines Metallions in dem Produkt schafft die Gefahr einer explosionsartigen Zersetzung des HA, was die niedrige technologische Sicherheit des bekannten Verfahrens charakterisiert. Außerdem kann im Sumpf der Strippkolonne eine Salzausfällung (d.h. Natriumsulfat) auftreten, was im Verfahren die Zuverlässigkeit des Anlagenbetriebes verringert, eine sorgfältige Überwachung der technologischen Parameter voraussetzt und die Kosten des Verfahrens wesentlich erhöht.

Ein Nachteil des bekannten Verfahrens ist im Falle der Verwendung von Ammoniak als Base die unzureichend hohe Ausbeute an HA, die auf einem Niveau von 60-70% liegt. Dies ist dadurch bedingt, dass Ammoniak eine schwächere Base als z.B. Ätznatron ist, welches HA aus HA-Sulfat vollständig verdrängt. In dem bekannten Verfahren werden über 30% HA in Form von HAS als Abwasser mit dem Sumpfstrom der Destillationskolonne ausgeschleust, der Abwasseraufbereitung zugeführt und so ihre weitere Verwendung vollkommen ausgeschlossen. Die erheblichen Verluste an HA mit den Abwässern und die Notwendigkeit ihrer Aufbereitung erhöhen bedeutend die Aufwendungen (Kosten) des bekannten Verfahrens, was seine industrielle Anwendung nicht wirtschaftlich macht.

Aus der Patentschrift DE 10004818 A1 ist ein Verfahren zur Verarbeitung von HA enthaltenden Lösungen durch Strippen des HA mit Wasserdampf bekannt. Der Nachteil dieses bekannten Verfahrens besteht in dem hohen Energiebedarf aufgrund der Notwendigkeit der Verfahrensdurchführung als Destillation im Vakuum. Die Nutzung von eigenem Energieaufkommen fehlt in dem bekannten Verfahren.

Mit der Patentschrift WO 99/07637 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem HA durch gleichzeitige Gegenstrombehandlung einer Lösung eines HA-Salzes mit der Base Ammoniak oder Ammoniakwasser, Auftrennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige HA-Lösung und in eine Salzfraktion durch Destillation, Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung durch Destillation mit Dampf in einer Reaktionsdestillationskolonne bekannt. Analoge Anmeldungen sind DE 197 33 681 A1 und EP 1 012 114.

Die Hauptnachteile dieses Verfahrens sind seine unzureichende technologische Sicherheit und die erhöhten Verluste an HA aufgrund seiner thermischen Zersetzung. Die unzureichende Sicherheit des Verfahrens ist sowohl durch die physikalischen Eigenschaften des HA als auch durch die technologischen Besonderheiten des Verfahrens seiner Herstellung bedingt. Außerdem sind die Bedingungen der Sicherheit für das bekannte Verfahren nicht über den gesamten Druckbereich unterhalb (unter Vakuum) und oberhalb des Atmosphärendruckes gewährleistet. Bei der Anwendung des bekannten Verfahrens unter Vakuum sind die thermische Zersetzung des HA und seine Verluste unbedeutend, aber es besteht die Gefahr, dass im Falle der Entspannung der Reaktionsdestillationskolonne Luft aus der Umgebung angesaugt wird und in der Reaktionskolonne ein explosives Ammoniak/Luft-Gemisch entstehen kann. Außerdem kommt es durch Reaktion des HA mit dem Luftsauerstoff zur Bildung von Nitriten, die das Risiko einer Explosion erhöhen.

Die Gefahr der lokalen Bildung eines explosiven Ammoniak/Luft-Gemisches unter den Bedingungen der Entspannung der unter Vakuum betriebenen Kolonne besteht nicht nur im Reaktions-, sondern auch im Destillationsteil der Kolonne. So vollzieht sich bei der Anwendung des bekannten Verfahrens unter den Bedingungen des Überschusses an Ammoniak (bei Ausschluss von HAS-Verlusten) im Reaktionsteil der Kolonne seine Strippung und in der Gasphase die Abführung aus dem Kopf der Destillationskolonne. Die Gegenwart von Ammoniak sowohl im Reaktions- als auch im Destillationsteil der Kolonne verringert wesentlich die technologische Sicherheit des bekannten Verfahrens unter Vakuumbetrieb.

Bei der Durchführung des bekannten Verfahrens oberhalb von atmosphärischem Druck (d.h. unter erhöhtem Druck) ist die Bildung eines explosiven Ammoniak/Luft-Gemisches ausgeschlossen (im Fall der Entspannung der Kolonne), jedoch besteht folgende Gefahr: bei Erhöhung der Temperatur des Prozesses über 100°C nehmen entsprechend den Bedingungen des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes die HA-Verluste bedeutend zu, und es erhöht sich das Risiko des Auftretens einer Explosion von der thermischen Zersetzung des HA her. In dem bekannten Verfahren führt die Verwendung von Wasserdampf mit einem Druck von etwa 1,5 bara (Temperatur etwa 130°C) zu lokalen Überhitzungen der HA-

Lösung im Reaktionsteil der Kolonne, was zu einer erhöhten Spaltung des HA führt, und folglich sinkt die Ausbeute an HA. Dies verringert die Produktivität und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der HA-Herstellung solange, bis der Dampf in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts mit der Lösung übergeht. Bereiche der lokalen Überhitzung der HA-Lösung können sich bis in bedeutende Höhe des Reaktionsteils der Kolonne erstrecken.

Somit führt die Verringerung der Sicherheit des bekannten Verfahrens der HA-Herstellung zu folgenden Nachteilen:

Erhöhung der thermischen Zersetzung des HA mit dem Risiko der Explosion aufgrund der erhöhten Temperatur des Prozesses oberhalb von Atmosphärendruck.

Verringerung der Ausbeute an HA durch die erhöhte thermische Zersetzung.

Gefahr der Bildung eines explosiven Ammoniak/Luft-Gemisches und von Nitriten bei der Entspannung der unterhalb des Atmosphärendrucks (unter Vakuum) betriebenen Kolonne.

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in der Erhöhung der Sicherheit des Verfahrens zur Herstellung wässriger Lösungen von freiem HA und der Erhöhung der Ausbeute an freiem HA.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem HA durch gleichzeitige Gegenstrombehandlung einer Lösung eines HA-Salzes mit Ammoniak oder Ammoniakwasser, destillative Auftrennung der erhaltenen Lösung in wässrige Lösungen von HA und einer Salzfraktion unter überatmosphärischem Druck, destillative Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung im Gegenstrom mit einem Strippmedium in einer Reaktionsdestillationskolonne mit einem Sumpfverdampfer, wobei erfindungsgemäß als Strippmedium ein Gemisch aus Wasserdampf und einem inerten nichtkondensierbaren Gas verwendet und die Temperatur des Prozesses bei festgelegtem Druck durch die Menge (in Masse-%, bezogen auf die Menge der HAS-Lösung) an inertem nichtkondensierbaren Gas am Eingang in die Kolonne geregelt wird.

Als inertes nichtkondensierbares Gas verwendet man vorzugsweise Stickstoff.

Die Regelung der Temperatur des Prozesses erfolgt nach dem Prinzip:

Erhöhung des Anteils an inertem nichtkondensierbarem Gas führt zu einer Verringerung der Temperatur, die Erniedrigung des Anteils dieses Gases führt zu einer Temperaturerhöhung.

Zweckmäßig führt man den Prozess bei einem Druck in der Kolonne im Bereich von 1,05 bis 2,5 bara, vorzugsweise von 1,1 bis 1,8 bara durch.

Das Gewichtsverhältnis des inertes nichtkondensierbaren Gases zur Speisemenge HAS-Lösung soll das 0,44- bis 5,8-fache, vorzugsweise das 1,8- bis 5,4-fache betragen.

Der Charakter der Unterscheidungsmerkmale der dargelegten Lösung und ihr Einfluss auf die Lösung der gestellten Aufgaben besteht in folgendem:

Die Prozesse in der Reaktionsdestillationskolonne führt man - wie an sich bekannt - oberhalb des Atmosphärendrucks durch. Eine solche technische Lösung gewährleistet eine hohe Sicherheit des Verfahrens unter den Bedingungen der Entspannung der Reaktionsdestillationskolonne.

Als Strippmedium verwendet man ein Gemisch aus Wasserdampf und einem inertem nichtkondensierbarem Gas. Das ist erfindungswesentlich. Weil man das Verfahren im Gemisch mit einem inertem nichtkondensierbarem Gas durchführt, gewährleistet dies eine Erniedrigung der Temperatur des Prozesses, was die Ausbeute an HA durch Senkung seiner Verluste infolge thermischer Zersetzung steigert und die Sicherheit des Verfahrens durch Verringerung des Risikos einer Explosion infolge der thermischen Zersetzung des HA erhöht.

Die Gegenwart eines inertes nichtkondensierbaren Gases in der Dampfphase bei der Realisierung von Stoffaustauschprozessen (Behandlung einer Lösung eines HA-Salzes mit einer Base, destillative Auftrennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige HA-Lösung und in eine Salzfraktion, destillative Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung) bringt einen neuen technologischen Effekt hervor, nämlich die Erniedrigung der Temperatur für die Durchführung der Prozesse in der Reaktionsdes-

tillationskolonne bei identischem Druck. Das physikalische Wesen der Temperaturabsenkung im technologischen Prozess durch die Gegenwart eines inerten nichtkondensierbaren Gases beruht auf der Veränderung der Zusammensetzung der Dampfphase durch Veränderung der Partialdrücke ihrer Komponenten. In der erfindungsgemäßen Lösung besteht die Dampfphase aus einem nichtkondensierbaren Gas, Wasserdampf und HA. Die Erweiterung der Zusammensetzung der Dampfphase um die nichtkondensierbare Komponente bewirkt die Absenkung des Partialdruckes der übrigen Komponenten (d.h. Wasserdampf, HA und Ammoniak bei einem davon angewendeten Überschuss). Somit verringert unter identischem Prozessdruck die Gegenwart der nichtkondensierbaren Komponente in der Dampfphase die Partialdrücke des Wasserdampfes und des HA und gewährleistet dadurch eine Absenkung der Temperatur der Stoffaustauschprozesse. Die Erniedrigung der Temperatur des Prozesses beeinflusst unmittelbar die Lösung der gestellten Aufgaben:

die durch die thermische Zersetzung des HA bedingten HA-Verluste werden verringert, was dessen Ausbeute erhöht und die Sicherheit des Verfahrens wird erhöht durch Wegführung der technologischen Prozessparameter in der Reaktionsdestillationskolonne von Bedingungen des Auftretens einer gefährlichen Auswirkung - der thermischen Zersetzung des HA.

Weil das nichtkondensierbare Gas gleichzeitig ein Inertgas ist, d.h. keine chemischen Reaktionen mit am technologischen Prozess beteiligten Stoffen eingeht, gewährleistet dies die technologische Zuverlässigkeit und Sicherheit des neuen Verfahrens.

Die Einführung der neuen Komponente, des inerten nichtkondensierbaren Gases in das bekannte System schließt den Ablauf irgendwelcher Reaktionen in der Kolonne aus, die durch die Gegenwart der neuen Komponente bedingt sind, was die geforderte Reinheit des Endproduktes - der HA-Lösung - gewährleistet. Weil das Gas nicht kondensierbar ist, verhindert diese Verfahrensweise die Lösung nennenswerter Anteile in Komponenten der Flüssigphase und schließt folglich eine Verunreinigung der Produkte aus.

Als inertes nichtkondensierbares Gas sind grundsätzlich alle inerten und nicht beschriebenen Gase geeignet, z.B. Edelgase. In der Produktion wird man jedoch aus ökonomischen Gründen vorzugsweise Stickstoff verwenden. Stickstoff entspricht den notwendigen technologischen Forderungen: Er geht keine chemische Reaktion mit den aufzutrennenden Komponenten ein (d.h. mit Wasser, HA, HAS, Ammoniak und Ammoniumsulfat) und löst sich praktisch nicht in ihnen. Stickstoff besitzt auch solche Eigenschaften wie Verfügbarkeit und niedrige Kosten.

Man führt den Prozess bei einem Druck in der Kolonne im Bereich 105 bis 250 kPa, vorzugsweise von 110 bis 180 kPa, durch. Der vorgeschlagene Druckbereich entspricht auf optimaler Weise den Bedingungen der Prozesssicherheit. Er verhindert eine mögliche Luftzufuhr in den Prozess bei der Entspannung der Kolonne und durch Absenkung der Prozesstemperatur. Die Absenkung der Prozesstemperatur erhöht die Ausbeute an HA durch Verringerung der HA-Verluste infolge thermischer Zersetzung.

Die Prozesstemperatur regelt man bei vorgegebenem Druck über die Menge bzw. den Anteil an inertem nichtkondensierbarem Gas am Eingang in die Kolonne. Diese Verfahrensweise bewirkt in der dargelegten Lösung einen neuen Effekt - die Möglichkeit der Veränderung der Prozesstemperatur bei Konstanz des Prozessdruckes. Dies erlaubt es in der Erfindung, die Vorteile des unter Vakuum betriebenen technologischen Prozesses (erniedrigte Prozesstemperatur, Verringerung der HA-Verluste infolge thermischer Zersetzung, erhöhte Sicherheit) mit den Vorteilen des Prozesses unter atmosphärischem Druck (hohe Zuverlässigkeit des Anlagenbetriebes und niedrige Kosten aufgrund der fehlenden Notwendigkeit vorhandener Anlagen für die Vakuumherzeugung) zu verbinden. Das Auftreten einer neuen technologischen Eigenschaft des beschriebenen Systems (Möglichkeit der Veränderung der Prozesstemperatur bei konstantem Druck) belegt seinen prinzipiellen Unterschied und folglich die Übereinstimmung mit den Kriterien der Erfindung.

Die bei konstantem Druck durch Variation der Menge an zugeführtem inertem nicht-kondensierbarem Gas gegebene Möglichkeit der Veränderung bzw. Regelung der Prozesstemperatur resultiert aus der durch das inerte nichtkondensierbare Gas als Zusatzkomponente bewirkten Veränderung der Zusammensetzung der

Dampfphase mit der Folge der Absenkung der Partialdrücke der übrigen Komponenten des Dampf/Gas-Gemisches. Dieser physikalische Zusammenhang führt zu einer der Menge an zugeführtem inerten nichtkondensierbaren Gas proportionalen Absenkung des Siedepunktes der Salzlösung im Sumpf der Kolonne und damit zu einer entsprechenden Absenkung der Temperatur im Gesamtsystem der Kolonne.

Das Verhältnis der Gewichtsmengen des inerten nichtkondensierbaren Gases zur Einspeisemenge an HAS-Lösung beträgt im allgemeinen das 0,44 bis 5,8-fache, vorzugsweise das 1,8- bis 5,4-fache. Diese Lösung gewährleistet eine optimale Beziehung der Parameter Senkung der Prozesstemperatur und Vergrößerung der Kolonnenabmessungen. Die Gegenwart des inerten nichtkondensierbaren Gases im Strippmedium schwächt die Triebkraft der Stoffaustauschprozesse aufgrund der Verringerung der Konzentration der Stoffe in der Dampfphase geringfügig, was eine Vergrößerung der Kontaktfläche der Phasen erfordert, die gewöhnlich durch eine Vergrößerung der Abmessungen des Stoffaustauschapparates erreicht wird. Die Vergrößerung der Apparatabmessungen ist jedoch mit 10 bis 20 % relativ gering.

Das benutzte inerte nichtkondensierbare Gas wird zweckmäßig in den technologischen Prozess zurückgeführt, was zusätzliche Materialaufwendungen des neuen Verfahrens minimiert und die Werkstelligung eines ressourcensparenden Prozesses erlaubt.

Das in der Rückführung befindliche Dampf/Gas-Gemisch kühlt man zweckmäßig unter Ausbildung einer Flüssigphase mit nachfolgender Phasentrennung in einer Trennvorlage. Die Kühlung des in der Rückführung befindlichen Dampf/Gas-Gemisches führt durch die Kondensation der Hauptmenge an Feuchtigkeit zur Verringerung des absoluten Feuchtigkeitsgehaltes. Diese Verfahrensweise führt zur Trocknung des inerten nichtkondensierbaren Gases, was sein Abdampfpotential erhöht und eine stärkere Absenkung der Prozesstemperatur nach seiner Zufuhr in die Kolonne ermöglicht.

Die Rückführung des inerten nichtkondensierbaren Gases realisiert man vorteilhaft mittels seiner Überführung in den Zustand des thermischen Gleichgewichts mit dem Stripp-Wasserdampf. Die Überführung des inerten nichtkondensierbaren Gases

in den Zustand des thermischen Gleichgewichts mit dem Stripp-Wasserdampf gewährleistet die Angleichung der Temperaturen der Komponenten des Strippmediums. Dies schließt eine lokale Überhitzung der Lösung im Reaktionsteil der Kolonne aus und eliminiert Verluste an HA, die durch seine thermische Zersetzung infolge lokaler Überhitzung bedingt sind.

Die Überführung des inerten nichtkondensierbaren Gases in den Zustand des thermischen Gleichgewichts mit dem Stripp-Wasserdampf realisiert man beispielsweise durch Einleiten des inerten nichtkondensierbaren Gases in die Flüssigkeitssäule des Sumpfraumes der Kolonne vor dem Bodenverdampfer. Diese Verfahrensweise ermöglicht auf beste Art die Nutzung der Wärme der abgehenden Lösung. Bei diesem Verfahren wird das Inertgas im Ergebnis der Kontaktierung mit der im Kreislauf geführten Sumpflösung mit Wasserdampf gesättigt, was die Temperatur im Sumpf der Kolonne absenkt, und das Inertgas wird gleichzeitig mit dem Stripp-Wasserdampf erwärmt.

Bei Überschuss an Ammoniak im Speisestrom führt man zweckmäßigerweise eine Reinigung des zurückgeführten inerten nichtkondensierbaren Gases von Ammoniak in einem Absorber und seine nachfolgende Erwärmung mit dem benutzten Strippmedium durch. Diese Verfahrensweise gewährleistet die Abführung des überschüssigen Ammoniaks aus dem technologischen Prozess, was das System der Steuerung des Prozesses zur Herstellung von HA vereinfacht. Es eröffnet die Möglichkeit der Nutzung des Ammoniaks z.B. in einer Anlage zur Herstellung von Ammoniakwasser.

Die darauf folgende Erwärmung des gereinigten inerten nichtkondensierbaren Gases mit dem benutzten Strippmedium gewährleistet eine wesentliche Erhöhung des Abdampfpotentials des Gases, was zu einer stärkeren Absenkung der Temperatur im Sumpf der Reaktionskolonne beiträgt. Auf diese Weise werden in dem beschriebenen Verfahren eine Erhöhung der Sicherheit des Prozesses und eine Steigerung der Ausbeute an HA erreicht.

Weil das bekannte technologische Verfahren nach DE 197 33 681 A1 bzw. WO 99/07637 um ein zusätzliches Element, nämlich ein inertes nichtkondensierbares Gas entscheidend geändert wurde, wird die Bildung eines explosiven Ammoniak/Luft-Gemisches durch die Realisierung des Verfahrens oberhalb des atmosphäri-

schen Druckes vermieden, und es wird die thermische Zersetzung des HA durch Absenkung der Temperatur des Prozesses von vornherein verringert. Das war nicht naheliegend, deshalb entspricht diese technische Lösung einer besonderen erfinderischen Leistung.

In dem bekannten Verfahren gibt es nur eine einzige Möglichkeit, die Temperatur des Prozesses zu verändern (abzusenken), nämlich durch die Veränderung (Absenkung) des Nenndruckes in der Kolonne. Dieses Verfahren der Temperatursteuerung des Prozesses stellt erhöhte Anforderungen an die technologische und technische Zuverlässigkeit der Funktion des Systems der Druckregelung in der Kolonne (d.h. des Systems der Vakuumerzeugung und -haltung), welches eine komplizierte Ausrüstung beinhaltet. Dabei sind die Betriebskosten und energetischen Aufwendungen für das System der Vakuumerzeugung und -haltung umso höher, je breiter der geforderte Bereich der Veränderung der Prozesstemperatur ist, weil der Bereich der optimalen Betriebsbedingungen bei solchen Systemen sehr eng ist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren gibt es eine neue Möglichkeit, die Veränderung der Prozesstemperatur unter den Bedingungen der Konstanz des Druckes im Prozess. Dies ermöglicht es in der vorliegenden Erfindung, die Vorteile des unter Vakuum betriebenen technologischen Prozesses (erniedrigte Prozesstemperatur - Verringerung der HA-Verluste infolge thermischer Zersetzung) mit den Vorteilen des unter Atmosphärendruck und oberhalb dessen laufenden Prozesses (hohe Zuverlässigkeit des Anlagenbetriebes und erhöhte Sicherheit des Verfahrens) zu verbinden.

Die Erfindung wird mit folgender Verfahrensbeschreibung erläutert, ohne dass sie hierauf beschränkt ist:

Als Salz des HA wird am häufigsten eine wässrige Lösung von Hydroxylammoniumsulfat (HAS) verwendet. Dieser kann ein Stabilisator zugesetzt werden. Als flüchtige Base zur Gegenstrombehandlung des HA-Salzes in der wässrigen Lösung verwendet man am einfachsten, besonders bei der Durchführung des Prozesses im großtechnischen Maßstab Ammoniakwasser oder Ammoniak.

Die Menge an flüchtiger Base wird so gewählt, daß das HA-Salz vollständig in freies HA überführt wird, oder es wird ein minimaler Überschuss angewendet. Dies kann unter den Bedingungen eines Überschusses an Ammoniak diskontinuierlich oder kontinuierlich und bei Temperaturen vorzugsweise in den Grenzen von 10°C bis 95°C erfolgen. Man erhält eine wässrige Lösung, die freies HA enthält und eine Salzlösung, der das HA entzogen wurde - die Ammoniumsulfatlösung. Die Dampfphase enthält Ammoniak, welches nicht an der Bildungsreaktion des HA beteiligt war.

Die apparative Verfahrensrealisierung zur Freisetzung des HA und die Trennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige HA-Lösung und in die Salzfraktion erfolgen in einer Reaktionsdestillationskolonne durch Behandlung der Lösung des HA-Salzes im Gegenstrom mit Ammoniak und dem Strippmedium in Form eines Gemisches aus Wasserdampf und dem inerten nichtkondensierbaren Gas. Als inertes nichtkondensierbares Gas verwendet man vorzugsweise Stickstoff, weil dieser am besten den notwendigen technologischen Forderungen entspricht: Der Reaktionsteil der Kolonne (Reaktionskolonne) kann entweder mit Stoffaustauschböden (Siebböden, Glockenböden) oder Packungen (Sulzer, Raschigringe, Pallringe) ausgerüstet sein. Die Anzahl an theoretischen Böden umfasst den Bereich von 5 bis 30. Die Zufuhr der Lösung des HA-Salzes (Speiselösung) erfolgt am Kopf des Reaktionsteils der Kolonne (am obersten oder an einem der oberen Böden bzw. am oberen Teil der Packung). Erforderlichenfalls wird über dem Einspeisungsboden ein Separator oder Demister zur Abscheidung mitgerissener Tropfen installiert. In der Reaktionskolonne verläuft die Neutralisation und Aufspaltung der Lösung in der Weise, dass die Salzfraktion aus dem Sumpf der Kolonne und die wässrige HA-Lösung in der Höhe des Einspeisungsbodens oder oberhalb dessen abgezogen werden.

Die Reaktionskolonne ist mit einem Umlaufverdampfer ausgestattet, der als einflutiger Rohrbündelwärmeaustauscher ausgeführt ist. Die im Kreislauf geführte Lösung gelangt in den Rohrraum des Wärmeaustauschers, und das Heizmedium (Dampf oder Heißwasser) - in den Rohrzwischenraum des Wärmeaustauschers. Die Temperatur des Heizmediums beträgt 120 bis 130°C. Der Stickstoff wird in den Strom der im Kreislauf geführten Lösung vor dem Sumpfverdampfer eingeleitet.

Die Temperatur in der Reaktionskolonne wird bestimmt durch die Höhe des Druckes und des Verhältnisses der Menge an inertem nichtkondensierbaren Gas zur Menge der Speiselösung und umfasst den Bereich von 65 bis 94°C. Der Druck in der Reaktionskolonne liegt oberhalb des Atmosphärendruckes (Normaldruckes) und liegt im allgemeinen im Bereich von 1,05 bis 2,5 bara, vorzugsweise von 1,1 bis 1,8 bara. Die Realisierung des Verfahrens in der Reaktionskolonne unter einem Druck oberhalb des atmosphärischen gewährleistet eine hohe Sicherheit des Prozesses unter den Bedingungen der Entspannung der Reaktionsdestillationskolonne. Die Regelung des oberhalb des Atmosphärendruckes liegenden Druckes in der Reaktionskolonne erfolgt über die Veränderung des Austritts des Dampf/Gas-Gemisches, das aus dem Kopf der Reaktionsdestillationskolonne abgeführt wird.

Bei einer Konzentration des HA-Salzes in Form von 20 bis 30 Ma.-% HAS in der HAS-Speiselösung beträgt die Wassermenge im Sumpf der Reaktionskolonne das 3- bis 8-fache, vorzugsweise das 4- bis 6-fache der Menge Speiselösung. Die Menge an Stickstoff, der in den Sumpf der Kolonne eingeleitet wird, beträgt das 0,44- bis 5,8-fache, vorzugsweise das 1,8- bis 5,4-fache der Menge Speiselösung. Die Temperatur des eingeleiteten Stickstoffs liegt innerhalb der Grenzen von 50 bis 85°C.

Die dampfförmige oder flüssige HA-Fraktion, die am Kopf des Reaktionsteils der Kolonne entnommen wird, kann in einer Destillationskolonne von beliebiger technischer Ausführung aufkonzentriert werden. Der Speisestrom in Form der dampfförmigen HA-Fraktion wird in den Destillationsteil der Kolonne unterhalb des unteren Bodens oder des unteren Teils der Packung eingeleitet. Wenn der Speisestrom als HA-Lösung auftritt, wird er so in einer Höhe in den Destillationsteil der Kolonne eingeleitet, dass sich die Anzahl der Böden im Abtriebsteil zur Anzahl der Böden im Verstärkerteil wie 1 : 3 verhält. Bei der Destillation erhält man am Kopf des Destillationsteils der Kolonne (Destillationskolonne) ein Gemisch aus Wasserdampf, inertem nichtkondensierbaren Gas und Ammoniak im Falle eines davon angewendeten Überschusses und im Sumpf eine HA-Lösung mit einer Konzentration, die von den Destillationsbedingungen abhängt.

Das dampfförmige Gemisch aus dem Kopf des Destillationsteils der Kolonne komprimiert man und kühlt es zweckmäßigerweise auf 50 bis 60°C ab, wobei die Hauptmenge an Feuchtigkeit kondensiert wird. Die apparative Realisierung des Prozesses der Kühlung des Dampf/Gas-Gemisches auf eine Temperatur unterhalb der Kondensation des Wasserdampfes erfolgt dann in einem Teilkondensator.

Wenn man in dem Verfahren zur Herstellung von HA einen Überschuss an Ammoniak anwendet, der in die Reaktionskolonne eingeleitet wird, dann wird das als dampfförmiges Wasserdampf / Stickstoff / Ammoniak-Gemisch am Kopf der Destillationskolonne abgehende Strippmedium komprimiert, zweckmäßigerweise abgekühlt und der Reinigung von Ammoniak zugeführt, wonach man das gereinigte Gas mit der Wärme des abgehenden Strippmediums erwärmt. Die apparative Realisierung der Kühlung des abgehenden Strippmediums und der Erwärmung des gereinigten Gases erfolgt in einem Rohrbündelwärmeaustauscher-Rekuperator.

Die Reinigung des abgehenden gekühlten Strippmediums von Ammoniak erfolgt durch Absorption. Die apparative Realisierung des Reinigungsprozesses erfolgt in einer Absorptionskolonne, die entweder mit Stoffaustauschböden (Siebböden, Glockenböden) oder mit einer Packung (Sulzer, Raschigringe, Pallringe) ausgerüstet werden kann. Die Anzahl der theoretischen Böden umfasst den Bereich 5 bis 12. Die Zufuhr des abgehenden gekühlten Ammoniak enthaltenden Strippmediums erfolgt unter dem unteren Stoffaustauschboden in den Sumpf der Kolonne. Als Absorbens wird Wasser verwendet und in den Kopf der Kolonne (auf den obersten oder auf einen der oberen Böden bzw. auf den oberen Teil der Packung) eingeleitet. Erforderlichenfalls wird über dem obersten Boden ein Separator oder Demister zur Abscheidung mitgerissener Tropfen installiert. In der Absorptionskolonne vollziehen sich so die Absorption des Ammoniaks mit Wasser und die Bildung von Ammoniakwasser in der Weise, dass das Ammoniakwasser aus dem Sumpf der Kolonne abgezogen und das von Ammoniak gereinigte inerte nichtkondensierbare Gas aus dem Kopf der Kolonne abgeleitet werden. Letzteres gelangt zur Anwärmung in den Rohrbündelwärmeaustauscher-Rekuperator, der von dem abgehenden Strippmedium beheizt wird.

Das inerte nichtkondensierbare Gas gelangt nach dem Teilkondensator oder dem Wärmeaustauscher-Rekuperator in die Trennvorlage, in der die Druckregelung der Gasphase und erforderlichenfalls die Trennung der Gasphase und Flüssigphase erfolgen. Die Trennvorlage stellt einen behälterartigen Apparat dar, in dessen oberen Teil ein Demister für eine möglichst vollständige Abscheidung von Tropfen aus der Gasphase angebracht sein kann. Die flüssige Phase aus der Trennvorlage kann als Rücklauf im Destillationsteil der Kolonne und als Speisewasserstrom zur Erzeugung des Wasserdampfes im Sumpf der Reaktionskolonne verwendet werden.

In der Trennvorlage wird die Konstanz des Druckes des Dampf/Gas-Gemisches auf festgelegter Höhe durch automatisierte Zufuhr/Abströmen des inerten nichtkondensierbaren Gases von einer äußeren Quelle gewährleistet. Die apparative Realisierung des Prozesses der Aufrechterhaltung des Druckes des Dampf/Gas-Gemisches auf festgelegter Höhe erfolgt mit Hilfe eines Systems von Ein- und Auslassventilen, die hinter der Trennvorlage angebracht und an diese in ihrem oberen Teil zusammen mit Druckfühlern angeschlossen sind. Wenn der Druck des Dampf/Gas-Gemisches niedriger als der vorgegebene Druckwert ist, öffnet sich das Einlassventil, und es erfolgt Zufuhr des inerten nichtkondensierbaren Gases bis zu dem Zeitpunkt des Erreichens des vorgegebenen Druckwertes. Wenn der Druck des Dampf/Gas-Gemisches den vorgegebenen Druckwert überschritten hat, öffnet sich das Auslassventil, und es erfolgt Austritt der überschüssigen Menge an inertem nichtkondensierbarem Gas in das äußere System bis zu dem Zeitpunkt des Erreichens des vorgegebenen Druckwertes.

Die Regelung der Temperatur in der Reaktionsdestillationskolonne wird durch Regelung der Zufuhr an inertem nichtkondensierbarem Gas am Eingang in die Kolonne bewerkstelligt. Vorzugsweise realisiert man eine Veränderung des Zustroms an inertem nichtkondensierbarem Gas in Abhängigkeit von der Höhe der Einspeisung der 25- bis 30%-igen HAS-Lösung. Die Veränderung des Zustromes an inertem nichtkondensierbarem Gas kann auch in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktionsteil der Kolonne durchgeführt werden. Die apparative Realisierung des Regelungsprozesses wird mittels eines Ventils bewerkstelligt, welches in der Leitung für das inerte nichtkondensierbare Gas

am Eingang in die Kolonne angebracht ist. Der Druck in der Leitung vor dem Ventil wird durch geregelte Zufuhr bzw. Abströmen von inertem nichtkondensierbarem Gas auf konstanter Höhe gehalten.

Ausgehend von der beschriebenen Regelung der Temperatur in der Kolonne über die Menge an zugeführtem inertem nichtkondensierbarem Gas in Abhängigkeit von der Menge an eingespeister HAS-Lösung resultiert beispielsweise für eine geforderte konstante Temperatur in der Kolonne von 91 °C innerhalb eines Intervalls der Erhöhung des Prozessdruckes von 1,1 auf 1,8 bar eine notwendige Steigerung der Zufuhr an inertem nichtkondensierbarem Gas von 4,2 auf 10,4 kg pro kg eingespeister HAS-Lösung.

Die Verfahrensrealisierung in der Reaktionskolonne unter überatmosphärischem Druck gewährleistet eine hohe Sicherheit des Prozesses unter den Bedingungen der Entspannung der Reaktionsdestillationskolonne. Weil man den Prozess im Gemisch mit einem inertem nichtkondensierbarem Gas durchführt, ermöglicht dies eine Erniedrigung der Temperatur des Prozesses, was die Ausbeute an HA durch Senkung seiner Verluste infolge thermischer Zersetzung steigert und die Sicherheit des Verfahrens durch Erniedrigung des Risikos einer Explosion durch thermische Zersetzung des HA erhöht.

Die Veränderung der Menge des inertem nichtkondensierbaren Gases am Eingang in die Kolonne führt in der dargelegten Lösung zum Wirksamwerden eines neuen technologischen Effektes - die Veränderung der Temperatur des Prozesses bei festgelegtem Druck in der Kolonne. So bewirkt beispielsweise bei einem vorgegebenen Druck in der Kolonne von 1,1 bar eine Erhöhung der Menge an zugeführtem Stickstoff von 2,1 auf 4,2 kg pro kg eingespeister HAS-Lösung eine Absenkung der Temperatur in der Kolonne von 99 auf 91 °C.

Das Recycling des inertem nichtkondensierbaren Gases beinhaltet die Rückführung des benutzten inertem nichtkondensierbaren Gases in den technologischen Prozess, was zusätzliche Materialaufwendungen des neuen Verfahrens minimiert und die Bewerkstellung eines ressourcensparenden Prozesses erlaubt.

Die Überführung des inerten nichtkondensierbaren Gases in den Zustand des thermischen Gleichgewichts mit dem Strippwasserdampf im Sumpf der Kolonne gewährleistet die Angleichung der Temperaturen der Komponenten des Strippmediums vor dem Kontakt mit der HA enthaltenden Lösung. Die schließt eine lokale Überhitzung der das HA enthaltenden Lösung in der Reaktionskolonne aus, was Verluste an HA eliminiert, die durch seine thermische Zersetzung aufgrund lokaler Überhitzung bedingt sind.

Die Zufuhr des inerten nichtkondensierbaren Gases in die Sumpflösung vor dem Bodenverdampfer sichert die Nutzung der Wärme der abgehenden Lösung bei gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur im Sumpf der Kolonne durch die Sättigung des Gases mit Wasserdampf.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es die Sicherheit erhöht, unter milden Temperaturbedingungen durchgeführt wird und dass es teilweise die Wärme der abgehenden technologischen Ströme nutzt.

Beispielhaft wird das Verfahren in der Figur 1 dargestellt und beschrieben, es ist darauf aber nicht beschränkt. Dabei bedeuten:

- A Reaktionsdestillationskolonne, Reaktionsteil (Reaktionskolonne)
- B Reaktionsdestillationskolonne, Destillationsteil (Destillationskolonne)
- C Verdampfer (im Sumpf der Reaktorkolonne)
- D Kompressor
- E Ventil
- F Ventil

Einspeisung HAS-Lösung

Einspeisung Ammoniak

Einspeisung Wasser

Einspeisung rückgeführtes Dampf/Gas-Gemisch

Einspeisung Wasserdampf oder Heißwasser

Sumpfstrom

Einspeisung Dampf/Flüssigkeitgemisch über Verdampfer

Salzlösung

Einspeisung Rücklauf der Kolonne

Ableitung HA-Lösung

Ableitung Dampf/Gas-Gemisch

Zufuhr bzw. Ableitung inertes nichtkondensierbares Gas

In der Figur ist das Verfahren zur Freisetzung und Abtrennung des HA in der Reaktionsdestillationskolonne (A + B) unter Verwendung des rückgeführten Dampf/ Gas-Gemisches als Strippmedium dargestellt.

Der untere Teil der Kolonne besteht aus dem Reaktionsteil (A = Reaktionskolonne) und der obere Teil aus dem Destillationsteil (B = Destillationskolonne). Der Sumpf der Reaktionskolonne ist mit dem Verdampfer (C) ausgerüstet.

Die HAS-Lösung (1) wird in den Kopf der Reaktionskolonne eingespeist. In den Sumpf der Reaktionskolonne werden Ammoniak (2), Wasser (3) und das rückgeführte Dampf/Gas-Gemisch (4) eingeleitet, welches aus dem inertem nichtkondensierbaren Gas, Wasserdampf und gegebenenfalls Restanteilen Ammoniak im Falle eines davon in (2) angewendeten Überschusses besteht.

Dieses Dampf/Gas-Gemisch wird in den Strom der im Kreislauf geführten Sumpflösung vor dem Verdampfer (C) eingespeist. Die Menge des in die Kolonne eingeleiteten Dampf/Gas-Gemisches wird in Abhängigkeit von der Speisemenge HAS-Lösung und von der gewählten Temperatur in der Kolonne mittels des Druckregelventils (F) in der Weise verändert, dass die Größe des Masse-Verhältnisses Dampf/Gas-Gemisch : Speisung HAS-Lösung konstant gehalten wird.

Der Verdampfer (C) wird mit Wasserdampf oder Heißwasser (5) in der Weise beheizt, dass der Hauptteil des Sumpfstromes (6) durch den Verdampfer zirkuliert und in den Sumpf der Kolonne als Dampf/Flüssigkeits-Gemisch (7) zurückläuft. Die Freisetzung und Abtrennung des HA erfolgen in der Reaktionskolonne in der Weise, dass aus dem Sumpf der Kolonne die von HA weitestgehend befreite Salzlösung (8) (Ammoniumsulfatlösung) abgezogen und vom Kopf dieser Kolonne ein salzfreies Dampf/Gas-Gemisch abgeleitet werden. Letzteres besteht aus Wasserdampf, dem inertem nichtkondensierbaren Gas, HA und Anteilen Ammoniak im Falle eines davon in (2) angewendeten Überschusses.

Dieses Dampf/Gas-Gemisch aus dem Kopf der Reaktionskolonne gelangt als Speisestrom in die Destillationskolonne, die mit dem Rücklauf (9) berieselt wird. Die von Salzen befreite HA-Lösung (10) wird über eine seitliche Ableitung oder aber aus dem Sumpf des Destillationskolonne entnommen. Aus dem Kopf der Destillationskolonne wird das von HA befreite Dampf/Gas-Gemisch (11) abgeführt, welches aus Wasserdampf, dem inerten nichtkondensierbaren Gas und Ammoniak im Falle eines davon in (2) angewendeten Überschusses besteht.

Dieses wird im Kompressor (D) verdichtet und danach unter Ausbildung eines Kreislaufs dem Sumpf der Reaktionskolonne zugeführt, zweckmäßigerweise nach weitestgehender Abtrennung der Anteile Wasserdampf und Ammoniak in einem vorgeschalteten Kondensator und in einer Absorptionskolonne, die beide mit Wasser als Kühl- bzw. Absorptionsmedium beaufschlagt sind. Die Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes des Dampf/Gas-Gemisches in dem Kreislaufsystem wird darin an geeigneter Stelle durch Zufuhr bzw. Abströmen von inertem nichtkondensierbaren Gas (12) mittels Regelventilen gewährleistet. Der Druck in der Kolonne wird oberhalb des atmosphärischen auf dem vorgegebenen Wert mittels des Regelventils (E) durch Veränderung der Menge des aus dem Kopf der Kolonne abströmenden Dampf/Gas-Gemisches aufrechterhalten.

Beispiele für die Durchführung des Verfahrens

Beispiel 1

Gewinnung von freiem HA aus HAS im Gegenstrom mit Ammoniak in einer Reaktionsdestillationskolonne durch direkte Einspeisung in den Sumpf des Reaktionsteils der Kolonne mit gleichzeitiger Abtrennung einer wässrigen HA-Lösung von der Ammoniumsulfatlösung durch Strippen mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff bei stöchiometrischer Zufuhr des Ammoniaks.

1421 g/h HAS-Lösung wurden direkt in den Kopf des Reaktionsteils der Kolonne eingespeist. Dem Sumpf des Reaktionsteils der Kolonne wurden 3500 g/h Wasser und gleichzeitig 370 g/h Ammoniakwasser und Stickstoff im Gewichtsverhältnis zur Einspeisung an HAS-Lösung von 4,4 : 1 zugeführt. Ein Stabilisator wurde nicht zugesetzt. Der Druck im Sumpf betrug 1,1 bara. Die Sumpfflüssigkeitslösung aus dem Reaktionsteil der Kolonne ent-

hielt etwa 1,70 Ma.-% HA und 16,41 Ma.-% einer summarischen Menge an AS und HAS. Die Temperatur im Sumpf des Reaktionsteils der Kolonne betrug 83,8°C.

Aus dem Kopf des Reaktionsteils der Kolonne trat ein dampfförmiger Strom HA mit Wasserdampf und Stickstoff mit einer HA-Konzentration von 0,36 Mol-% aus, der unter den unteren Boden des Destillationsteils der Kolonne gelangte. Der Strom aus dem Kopf des Destillationsteils der Kolonne enthielt kein HA. Die Sumpfflüssigkeitslösung aus dem Destillationsteil der Kolonne enthielt 8,91 Ma.-% HA. Die Zersetzung an HA betrug 2,14 %. Die Ausbeute an HA betrug dabei 84,17 Ma.-%.

Beispiel 2

Gewinnung von freiem HA aus HAS im Gegenstrom mit Ammoniak in einer Reaktionsdestillationskolonne mit gleichzeitiger Abtrennung einer wässrigen HA-Lösung von der Ammoniumsulfatlösung durch Strippen mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff bei Überschuss an Ammoniak.

710 g/h HAS-Lösung wurden direkt in den Kopf des Reaktionsteils der Kolonne eingespeist. Dem Sumpf des Reaktionsteils der Kolonne wurden 3500 g/h Wasser

und gleichzeitig 541 g/h Ammoniakwasser und Stickstoff im Gewichtsverhältnis zur Einspeisung an HAS-Lösung von 5,3 : 1 zugeführt. Der Sumpf der Kolonne wurde beheizt. Der Druck im Sumpf des Reaktionsteils der Kolonne betrug 1,1 bara. Die Freisetzung und Abtrennung des HA erfolgten bei vollständiger Abwesenheit eines Stabilisators.

Die Sumpfflüssigkeitslösung aus dem Reaktionsteil der Kolonne enthielt etwa 0,22 Ma.-% HA. Die Sumpfflüssigkeitslösung aus dem Destillationsteil der Kolonne enthielt 5,47 Ma.-% HA. Die Zersetzung an HA betrug etwa 2%. Die Ausbeute an HA betrug dabei 95,8 Ma.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung an freiem Hydroxylamin (HA) durch gleichzeitige Gegenstrombehandlung einer Lösung eines HA-Salzes mit Ammoniak oder Ammoniakwasser, destillative Auftrennung der erhaltenen Lösung in wässrige Lösungen von HA und einer Salzfraktion unter über-atmosphärischem Druck, destillative Aufkonzentrierung der wässrigen HA-Lösung im Gegenstrom mit einem Strippmedium in einer Reaktionsdestillationskolonne mit einem Sumpfverdampfer, dadurch gekennzeichnet, dass als Strippmedium ein Gemisch aus Wasserdampf und einem inerten nichtkondensierbaren Gas verwendet und die Temperatur des Prozesses bei festgelegtem Druck durch die Menge an inertem nichtkondensierbarem Gas am Eingang in die Kolonne geregelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes nichtkondensierbares Gas Stickstoff verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung der Temperatur des Prozesses durch Erhöhung des Anteils an inertem nichtkondensierbarem Gas zu einer Verringerung der Temperatur bzw. durch Erniedrigung des Anteils dieses Gases zu einer Temperaturerhöhung führt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Prozess bei einem Druck in der Kolonne im Bereich von 1,05 bis 2,5 bara, vorzugsweise von 1,1 bis 1,8 bara, durchführt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des inerten nichtkondensierbaren Gases zur Speisemenge (wässrige Lösung des HA-Salzes) das 0,44 bis 5,8-fache, vorzugsweise das 1,8- bis 5,4-fache beträgt.

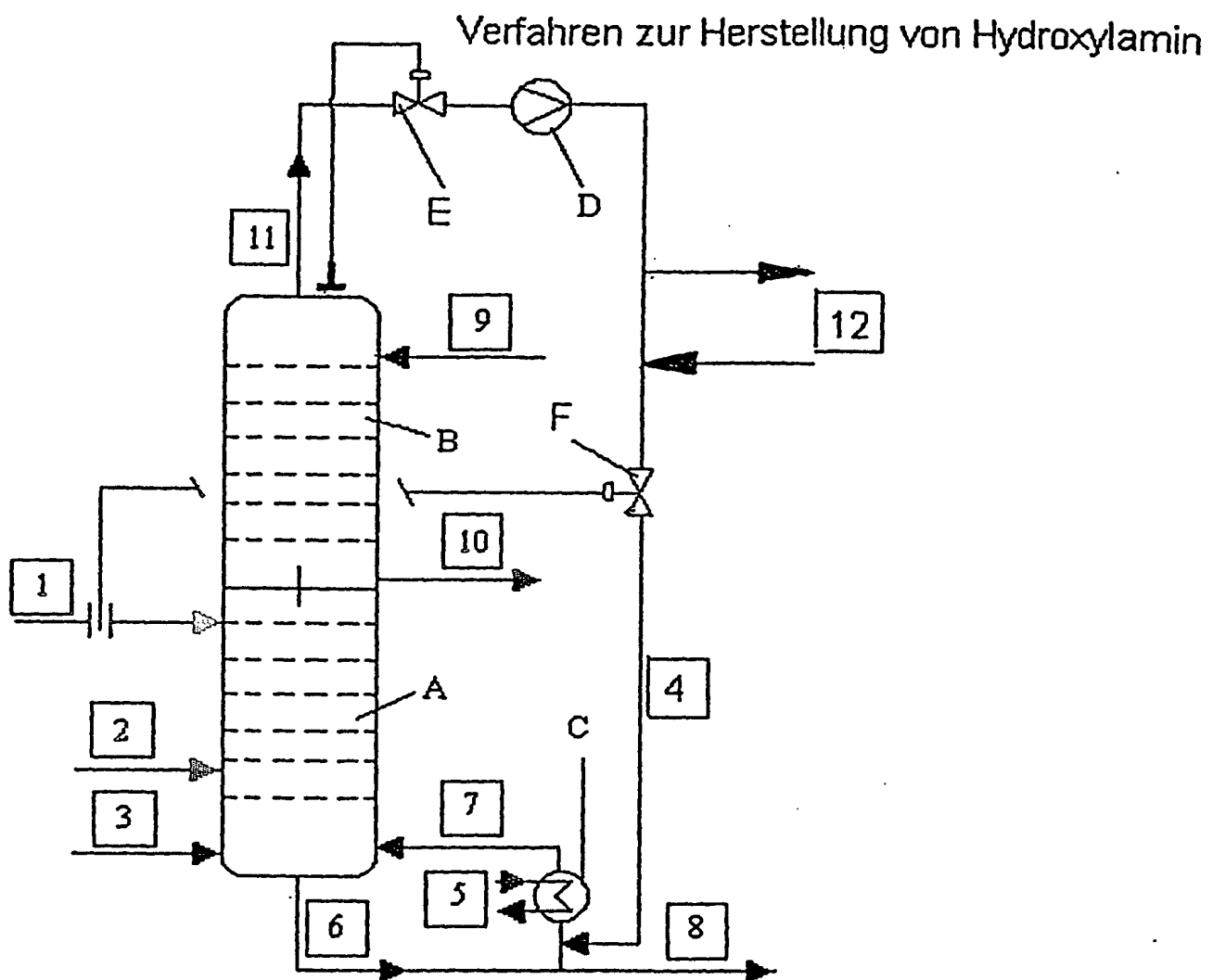


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 837 107 A (WATZENBERGER OTTO ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) abstract column 3, line 18-21,52 -column 4, line 40 column 5, line 65 examples 4-6	1-5
A	US 6 534 681 B1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 18 March 2003 (2003-03-18) the whole document	1-5
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5 December 1995 (1995-12-05) the whole document	1-5
A	US 2001/011633 A1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 9 August 2001 (2001-08-09) the whole document	1-5
	--/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2004

Date of mailing of the international search report

15/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arnotte, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000301

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 299 734 B1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 9 October 2001 (2001-10-09) column 4, line 16 -column 6, line 24 -----	1-5
A	WO 97/22551 A (BASF AG ;BASF CORP (US); WATZENBERGER OTTO (DE); SCHNEIDER HANS MI) 26 June 1997 (1997-06-26) the whole document -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/000301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5837107	A	17-11-1998	AT 222565 T	15-09-2002
			AU 704998 B2	13-05-1999
			AU 1303997 A	14-07-1997
			AU 707648 B2	15-07-1999
			AU 1304097 A	14-07-1997
			BR 9612053 A	23-02-1999
			BR 9612073 A	17-02-1999
			CA 2239253 A1	26-06-1997
			CA 2239791 A1	26-06-1997
			CN 1205677 A , B	20-01-1999
			CN 1209108 A , B	24-02-1999
			DE 59609239 D1	27-06-2002
			DE 59609580 D1	26-09-2002
			DK 868399 T3	07-10-2002
			WO 9722550 A1	26-06-1997
			WO 9722551 A1	26-06-1997
			EP 0868398 A1	07-10-1998
			EP 0868399 A1	07-10-1998
			ES 2177828 T3	16-12-2002
			ES 2181933 T3	01-03-2003
			HR 960599 A1	28-02-1998
			HR 960601 A1	30-04-1998
			IL 124737 A	14-06-2001
			IL 124739 A	14-06-2001
			JP 2000510385 T	15-08-2000
			JP 2000505033 T	25-04-2000
			NO 982847 A	17-08-1998
			NO 982849 A	19-08-1998
			PT 868399 T	31-01-2003
			TR 9801154 T2	21-12-1998
			TR 9801163 T2	21-09-1998
			US 6254735 B1	03-07-2001
US 6534681	B1	18-03-2003	DE 19936594 A1	08-02-2001
			AU 6570000 A	05-03-2001
			BR 0012912 A	23-04-2002
			CA 2380826 A1	15-02-2001
			CN 1367757 T	04-09-2002
			WO 0110777 A1	15-02-2001
			EP 1200340 A1	02-05-2002
			JP 2003509316 T	11-03-2003
			NO 20020462 A	29-01-2002
			TR 200200276 T2	21-06-2002
			TW 487679 B	21-05-2002
US 5472679	A	05-12-1995	US 5266290 A	30-11-1993
			CA 2115453 A1	20-01-1994
			EP 0603382 A1	29-06-1994
			JP 6510517 T	24-11-1994
			WO 9401362 A1	20-01-1994
US 2001011633	A1	09-08-2001	DE 10004818 A1	09-08-2001
			EP 1122215 A2	08-08-2001
			JP 2001294410 A	23-10-2001
US 6299734	B1	09-10-2001	DE 19733681 A1	11-02-1999
			AT 220386 T	15-07-2002
			AU 748827 B2	13-06-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6299734	B1	AU 9158698 A	01-03-1999
		BR 9811119 A	18-07-2000
		CA 2299475 A1	18-02-1999
		CN 1131843 B	24-12-2003
		DE 59804740 D1	14-08-2002
		WO 9907637 A1	18-02-1999
		EP 1012114 A1	28-06-2000
		ES 2180194 T3	01-02-2003
		JP 3421013 B2	30-06-2003
		JP 2001513479 T	04-09-2001
		NO 20000551 A	04-04-2000
		RU 2189350 C2	20-09-2002
		TR 200000299 T2	22-01-2001
		TW 440540 B	16-06-2001
WO 9722551	A	26-06-1997	
		AT 222565 T	15-09-2002
		AU 704998 B2	13-05-1999
		AU 1303997 A	14-07-1997
		AU 707648 B2	15-07-1999
		AU 1304097 A	14-07-1997
		BR 9612053 A	23-02-1999
		BR 9612073 A	17-02-1999
		CA 2239253 A1	26-06-1997
		CA 2239791 A1	26-06-1997
		CN 1205677 A ,B	20-01-1999
		CN 1209108 A ,B	24-02-1999
		DE 59609239 D1	27-06-2002
		DE 59609580 D1	26-09-2002
		DK 868399 T3	07-10-2002
		WO 9722550 A1	26-06-1997
		WO 9722551 A1	26-06-1997
		EP 0868398 A1	07-10-1998
		EP 0868399 A1	07-10-1998
		ES 2177828 T3	16-12-2002
		ES 2181933 T3	01-03-2003
		HR 960599 A1	28-02-1998
		HR 960601 A1	30-04-1998
		IL 124737 A	14-06-2001
		IL 124739 A	14-06-2001
		JP 2000510385 T	15-08-2000
		JP 2000505033 T	25-04-2000
		NO 982847 A	17-08-1998
		NO 982849 A	19-08-1998
		PT 868399 T	31-01-2003
		TR 9801154 T2	21-12-1998
		TR 9801163 T2	21-09-1998
		US 6254735 B1	03-07-2001
		US 5837107 A	17-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000301

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 837 107 A (WATZENBERGER OTTO ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 18-21,52 -Spalte 4, Zeile 40 Spalte 5, Zeile 65 Beispiele 4-6	1-5
A	US 6 534 681 B1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 18. März 2003 (2003-03-18) das ganze Dokument	1-5
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5. Dezember 1995 (1995-12-05) das ganze Dokument	1-5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Arnotte, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000301

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2001/011633 A1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 9. August 2001 (2001-08-09) das ganze Dokument ----	1-5
A	US 6 299 734 B1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 9. Oktober 2001 (2001-10-09) Spalte 4, Zeile 16 -Spalte 6, Zeile 24 ----	1-5
A	WO 97/22551 A (BASF AG ;BASF CORP (US); WATZENBERGER OTTO (DE); SCHNEIDER HANS MI) 26. Juni 1997 (1997-06-26) das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5837107	A	17-11-1998	AT 222565 T	15-09-2002
			AU 704998 B2	13-05-1999
			AU 1303997 A	14-07-1997
			AU 707648 B2	15-07-1999
			AU 1304097 A	14-07-1997
			BR 9612053 A	23-02-1999
			BR 9612073 A	17-02-1999
			CA 2239253 A1	26-06-1997
			CA 2239791 A1	26-06-1997
			CN 1205677 A , B	20-01-1999
			CN 1209108 A , B	24-02-1999
			DE 59609239 D1	27-06-2002
			DE 59609580 D1	26-09-2002
			DK 868399 T3	07-10-2002
			WO 9722550 A1	26-06-1997
			WO 9722551 A1	26-06-1997
			EP 0868398 A1	07-10-1998
			EP 0868399 A1	07-10-1998
			ES 2177828 T3	16-12-2002
			ES 2181933 T3	01-03-2003
			HR 960599 A1	28-02-1998
			HR 960601 A1	30-04-1998
			IL 124737 A	14-06-2001
			IL 124739 A	14-06-2001
			JP 2000510385 T	15-08-2000
			JP 2000505033 T	25-04-2000
			NO 982847 A	17-08-1998
			NO 982849 A	19-08-1998
			PT 868399 T	31-01-2003
			TR 9801154 T2	21-12-1998
			TR 9801163 T2	21-09-1998
			US 6254735 B1	03-07-2001
US 6534681	B1	18-03-2003	DE 19936594 A1	08-02-2001
			AU 6570000 A	05-03-2001
			BR 0012912 A	23-04-2002
			CA 2380826 A1	15-02-2001
			CN 1367757 T	04-09-2002
			WO 0110777 A1	15-02-2001
			EP 1200340 A1	02-05-2002
			JP 2003509316 T	11-03-2003
			NO 20020462 A	29-01-2002
			TR 200200276 T2	21-06-2002
			TW 487679 B	21-05-2002
US 5472679	A	05-12-1995	US 5266290 A	30-11-1993
			CA 2115453 A1	20-01-1994
			EP 0603382 A1	29-06-1994
			JP 6510517 T	24-11-1994
			WO 9401362 A1	20-01-1994
US 2001011633	A1	09-08-2001	DE 10004818 A1	09-08-2001
			EP 1122215 A2	08-08-2001
			JP 2001294410 A	23-10-2001
US 6299734	B1	09-10-2001	DE 19733681 A1	11-02-1999
			AT 220386 T	15-07-2002
			AU 748827 B2	13-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6299734	B1	AU 9158698 A	01-03-1999
		BR 9811119 A	18-07-2000
		CA 2299475 A1	18-02-1999
		CN 1131843 B	24-12-2003
		DE 59804740 D1	14-08-2002
		WO 9907637 A1	18-02-1999
		EP 1012114 A1	28-06-2000
		ES 2180194 T3	01-02-2003
		JP 3421013 B2	30-06-2003
		JP 2001513479 T	04-09-2001
		NO 20000551 A	04-04-2000
		RU 2189350 C2	20-09-2002
		TR 200000299 T2	22-01-2001
		TW 440540 B	16-06-2001
WO 9722551	A	26-06-1997	
		AT 222565 T	15-09-2002
		AU 704998 B2	13-05-1999
		AU 1303997 A	14-07-1997
		AU 707648 B2	15-07-1999
		AU 1304097 A	14-07-1997
		BR 9612053 A	23-02-1999
		BR 9612073 A	17-02-1999
		CA 2239253 A1	26-06-1997
		CA 2239791 A1	26-06-1997
		CN 1205677 A ,B	20-01-1999
		CN 1209108 A ,B	24-02-1999
		DE 59609239 D1	27-06-2002
		DE 59609580 D1	26-09-2002
		DK 868399 T3	07-10-2002
		WO 9722550 A1	26-06-1997
		WO 9722551 A1	26-06-1997
		EP 0868398 A1	07-10-1998
		EP 0868399 A1	07-10-1998
		ES 2177828 T3	16-12-2002
		ES 2181933 T3	01-03-2003
		HR 960599 A1	28-02-1998
		HR 960601 A1	30-04-1998
		IL 124737 A	14-06-2001
		IL 124739 A	14-06-2001
		JP 2000510385 T	15-08-2000
		JP 2000505033 T	25-04-2000
		NO 982847 A	17-08-1998
		NO 982849 A	19-08-1998
		PT 868399 T	31-01-2003
		TR 9801154 T2	21-12-1998
		TR 9801163 T2	21-09-1998
		US 6254735 B1	03-07-2001
		US 5837107 A	17-11-1998